

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19120051403102

UDC _____

厦门大学

博 士 学 位 论 文

钼基催化剂上的高硫合成气制甲硫醇的研究

Study on the Synthesis of Methanethiol from H₂S-rich Syngas
over Mo-based Catalysts

陈爱平

指导教师姓名: 杨意泉 研究员

专 业 名 称: 工 业 催 化

论文提交日期: 2008 年 4 月

论文答辩时间: 2008 年 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 4 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III

第一章 前言

第一节 课题的研究背景和研究进展.....	1
1.1 甲硫醇的性质.....	1
1.1.1 甲硫醇的物理性质.....	1
1.1.2 甲硫醇的化学性质.....	1
1.2 甲硫醇的用途.....	2
1.2.1 农药.....	2
1.2.2 医药.....	3
1.2.3 食品及饲料添加剂.....	4
1.2.4 染料工业及其它方面.....	5
1.3 常规的合成甲硫醇方法综述.....	5
1.3.1 硫化氢—甲醇法.....	7
1.3.2 甲醇—二硫化碳法.....	7
1.3.3 硫脲—硫酸二甲酯法.....	7
1.3.4 氯甲烷—硫化碱法.....	8
1.3.5 酰氯—硫酸还原法及其它方法.....	8
1.4 高硫合成气一步法制甲硫醇.....	8
1.4.1 合成气制甲醇及低碳醇.....	8
1.4.2 高硫合成气制甲硫醇课题的提出.....	11
1.4.3 由合成气为原料制甲硫醇的研究进展.....	14
1.4.4 高硫合成气制甲硫醇的机理研究.....	17
1.5 Mo基催化剂的作用机理.....	23
1.5.1 Mo基催化剂的加氢反应机理.....	23

1.5.2 助剂对 Mo 基催化剂的影响.....	28
1.5.3 载体对 Mo 基催化剂的影响.....	30
第二节 本文的选题依据及实验方案.....	31
1.6 选题依据.....	31
1.7 实验方案.....	33
第三节 论文的组成与概要.....	33
参考文献.....	34

第二章 实验部分

2.1 主要试剂、气体及规格.....	43
2.2 催化剂的制备.....	44
2.2.1 钼酸钾的制备.....	44
2.2.2 钼酸铵为前驱体催化剂的制备.....	44
2.2.3 不同浸渍顺序钼基催化剂的制备.....	44
2.2.4 不同碱金属助剂促进的钼基催化剂的制备.....	44
2.2.5 钼酸钾为前驱体催化剂的制备.....	45
2.2.6 三组份催化剂的制备.....	45
2.2.7 不同载体负载的钼基催化剂的制备.....	45
2.2.8 不同有机添加剂的钼基催化剂的制备.....	45
2.3 催化剂的活性评价.....	45
2.4 反应产物分析.....	47
2.4.1 产物的定性分析.....	47
2.4.2 产物的定量分析.....	51
2.5 谱学表征.....	55
2.5.1 BET 测试.....	55
2.5.2 TG-DTG 测试.....	55
2.5.3 XRD 测试.....	56
2.5.4 LRS 测试.....	56
2.5.5 XPS 测试.....	56

2.5.6 ESR 测试.....	56
2.5.7 程序升温实验.....	56
参考文献.....	58

第三章 合成甲硫醇钼基催化剂的优化及构-效关联

第一节 催化剂的筛选优化实验.....	59
---------------------	----

3.1 碱助剂的优化实验.....	59
-------------------	----

3.1.1 不同碱离子对催化剂活性的影响.....	60
---------------------------	----

3.1.2 不同钾前驱体对催化剂活性的影响.....	61
----------------------------	----

3.1.3 钾的负载量对催化剂活性的影响.....	62
---------------------------	----

3.1.4 浸渍顺序对催化剂活性的影响.....	63
--------------------------	----

3.2 K-Mo 催化剂的第二助剂的优化实验.....	64
-----------------------------	----

3.2.1 筛选实验.....	64
-----------------	----

3.2.2 Co 负载量及浸渍顺序的优化.....	66
---------------------------	----

3.2.3 Te 负载量的优化.....	67
----------------------	----

3.3 载体对催化性能的影响.....	68
---------------------	----

3.4 总负载量的优化.....	69
------------------	----

3.5 有机络合剂的影响.....	70
-------------------	----

3.6 煅烧条件对催化性能的影响.....	72
-----------------------	----

第二节 催化剂的构-效关联研究.....	74
----------------------	----

3.7 碱促进 Mo 基催化剂的构-效关联.....	75
----------------------------	----

3.7.1 H ₂ -TPR 表征.....	75
-----------------------------------	----

3.7.2 LRS 表征.....	77
-------------------	----

3.7.3 讨论.....	79
---------------	----

3.7.4 结论.....	80
---------------	----

3.8 Te 对 K ₂ MoO ₄ /SiO ₂ 催化剂的促进效应研究.....	81
--	----

3.8.1 ESR 表征.....	81
-------------------	----

3.8.2 XPS 表征.....	83
-------------------	----

3.8.3 结论.....	87
---------------	----

3.9 载体酸碱性对 K-Mo-Co 催化剂结构和性能的影响.....	87
3.9.1 TPD 表征.....	87
3.9.2 H ₂ -TPR 表征.....	89
3.9.3 LRS 表征.....	90
3.9.4 结论.....	92
3.10 煅烧条件的影响.....	93
3.10.1 XRD 表征.....	93
3.10.2 H ₂ -TPR 表征.....	94
3.10.3 结论.....	95
第三节 本章小结.....	95
参考文献.....	97

第四章 钼基催化剂上高硫合成气合成甲硫醇反应的研究

第一节 反应网络的研究.....	104
4.1 产物分布.....	104
4.2 原料气中 H ₂ 浓度和 H ₂ S 浓度对产物分布影响.....	106
4.3 反应温度和压力对产物分布影响.....	108
4.4 空速对对产物分布影响.....	110
4.5 反应网络的提出.....	110
第二节 反应机理的初步研究.....	114
4.6 实验部分.....	115
4.7 结果与讨论.....	116
4.7.1 催化剂的活性评价结果.....	116
4.7.2 XRD 表征.....	117
4.7.3 CO-TPD 表征.....	120
4.7.4 ESR 表征.....	121
4.7.5 XPS 表征.....	122
4.8 反应机理的提出.....	126
第三节 本章小节.....	132

参考文献.....	133
-----------	-----

第五章 催化剂的放大试验及失活研究

第一节 催化剂的放大试验.....	138
5.1 制备放大和评价放大试验.....	138
5.2 催化剂的稳定性实验.....	140
第二节 催化剂的失活与再生研究.....	141
5.3 硫化温度对催化性能的影响.....	141
5.4 催化剂的再生评价.....	142
第三节 本章小结.....	145
参考文献.....	145

第六章 结束语.....	146
--------------	-----

博士期间发表的论文及专利.....	148
-------------------	-----

致谢.....	150
---------	-----

CONTENTS

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III

Chapter 1 General introduction

Section 1 Research background and progress.....	1
1.1 Properties of methanethiol.....	1
1.1.1 Physical properties of methanethiol.....	1
1.1.2 Chemical properties of methanethiol.....	1
1.2 Applications of methanethiol.....	2
1.2.1 Pesticide.....	2
1.2.2 Medicine.....	3
1.2.3 Food and feed additives.....	4
1.2.4 Dyestuff industry and other aspects.....	5
1.3 Conventional routes for the synthesis of CH₃SH.....	5
1.3.1 H ₂ S-CH ₃ OH Route.....	7
1.3.2 CH ₃ OH-CS ₂ Route.....	7
1.3.3 Thiourea-dimethyl sulfate Route.....	7
1.3.4 Chloromethane-alkali sulfide Route.....	7
1.3.5 CH ₃ SO ₂ Cl-H ₂ SO ₄ Route and other routes.....	8
1.4 One-step synthesis of CH₃SH from syngas.....	8
1.4.1 Synthesis of methanol and mixed alcohols from syngas.....	8
1.4.2 Background of the CH ₃ SH synthesis from H ₂ S-rich syngas.....	11
1.4.3 Advances in the CH ₃ SH synthesis from syngas.....	14
1.4.4 Mechanisms of the CH ₃ SH synthesis from H ₂ S-rich syngas.....	17
1.5 Mechanisms of Mo-based catalysts.....	23
1.5.1 Hydrogenation mechanisms of Mo-based catalysts.....	23
1.5.2 Effects of promoter on Mo-based catalysts.....	28

1.5.3 Effects of support on Mo-based catalysts.....	30
Section 2 Backgrounds and experimental programs of this thesis.....	31
1.6 Backgrounds.....	31
1.7 Experimental programs.....	33
Section 3 The outline of this thesis.....	33
References.....	34

Chapter 2 Experimental

2.1 Reagents, Gases and specifications.....	43
2.2 Catalyst preparation.....	44
2.2.1 Synthesis of K_2MoO_4	44
2.2.2 Catalysts prepared from ammonium heptamolybdate.....	44
2.2.3 Catalysts prepared with varying impregnation order.....	44
2.2.4 Catalysts prepared with varying alkali promoters.....	44
2.2.5 Catalysts prepared from K_2MoO_4	45
2.2.6 The preparation of tri-component catalysts.....	45
2.2.7 Catalysts prepared with varying supports.....	45
2.2.8 Catalysts prepared with varying chelating agents.....	45
2.3 Catalyst testing.....	45
2.4 Product analysis.....	47
2.4.1 Qualitative analysis of the products.....	47
2.4.2 Quantitative analysis of the products.....	51
2.5 Catalyst characterization.....	55
2.5.1 BET.....	55
2.5.2 TG-DTG.....	55
2.5.3 XRD.....	56
2.5.4 LRS.....	56
2.5.5 XPS.....	56
2.5.6 ESR.....	56

2.5.7 Temperature-programmed tests.....	56
References.....	58

Chapter 3 Optimizations and structure-activity analysis of the Mo-based catalysts for the CH₃SH synthesis

Section 1 Selection and Optimization of Mo-based Catalysts.....	59
3.1 Optimization of the alkali promoters of Mo-based catalysts.....	59
3.1.1 Effects of varying alkali promoters	60
3.1.2 Effects of varying potassium promoters.....	61
3.1.3 Effects of the potassium loadings.....	62
3.1.4 Effects of the impregnation orders.....	63
3.2 Optimization of the promoters of K-Mo catalysts.....	64
3.2.1 Selection experiments.....	64
3.2.2 Optimization of the Co loadings and impregnation orders.....	66
3.2.3 Optimization of Te loadings.....	67
3.3 Effects of the supports.....	68
3.4 Optimization of the total loading.....	69
3.5 Effects of the chelating agents.....	70
3.6 Effects of the calcination conditions.....	72
Section 2 The structure-activity analysis.....	74
3.7 The structure-activity analysis of alkali promoters.....	75
3.7.1 TPR studies.....	75
3.7.2 LRS measurements.....	77
3.7.3 Discussions.....	79
3.7.4 Conclusions.....	80
3.8 The promoting effect of Tellurium on K₂MoO₄/SiO₂.....	81
3.8.1 ESR measurements.....	81
3.8.2 XPS measurements.....	83
3.8.3 Conclusions.....	87

3.9 Effects of acid-base properties of supports.....	87
3.9.1 TPD studies.....	87
3.9.2 H ₂ -TPR studies.....	89
3.9.3 LRS measurements.....	90
3.9.4 Conclusions.....	92
3.10 Effects of calcination conditions.....	93
3.10.1 XRD measurements.....	93
3.10.2 H ₂ -TPR studies.....	94
3.10.3 Conclusions.....	95
Section 3 Conclusions.....	95
References.....	97

Chapter 4 Catalytic synthesis of methanethiol from H₂S-rich syngas over Mo-based catalysts

Section 1 Studies of the reaction pathway.....	104
4.1 Product distribution.....	104
4.2 Effects of H ₂ and H ₂ S concentration on product distribution.....	106
4.3 Effects of reaction temperature and pressure on product distribution...	108
4.4 Effects of GHSV on product distribution.....	110
4.5 Proposed reaction network.....	110
Section 2 Studies of the reaction mechanism.....	114
4.6 Experimental.....	115
4.7 Results and discussion.....	116
4.7.1 Activity assays.....	116
4.7.2 XRD measurements.....	117
4.7.3 CO-TPD studies.....	120
4.7.4 ESR measurements.....	121
4.7.5 XPS measurements.....	122
4.8 Proposed reaction mechanism.....	126

Section 3 Conclusions.....	132
References.....	133
 Chapter 5 Scale-up experiments and deactivation tests	
Section 1 Scale-up experiments of Mo-based catalysts.....	138
5.1 Scale-up experiments of preparation and activity test.....	138
5.2 Stability tests.....	140
Section 2 Deactivation and regeneration tests.....	141
5.3 Effects of sulfidation temperature.....	141
5.4 Regeneration tests.....	142
Section 3 Conculsions.....	145
References.....	145
 Chapter 6 Outlook.....	146
 List of publications and patents.....	148
Acknowledgement.....	150

作者姓名：陈爱平

论文题目：钼基催化剂上的高硫合成气制甲硫醇的研究

作者简介：陈爱平，男，1981年10月出生，2005年9月师从于厦门大学杨意泉教授，于2008年x月获博士学位。

中 文 摘 要

甲硫醇(CH_3SH)是一种重要的有机化工原料和常用的有机中间体。传统的工业合成甲硫醇的方法是在钨系催化剂作用下由硫化氢与甲醇气相合成。近年来，高硫合成气($\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$)一步法合成甲硫醇引起人们的兴趣，与传统的合成方法相比，由于该法原料易得，且省去了合成甲醇的中间步骤，具有很好的工业应用前景。

本文主要对高硫合成气合成甲硫醇的钼基催化剂的制备、催化剂结构和性能之间的关联及反应历程展开研究。以 Mo 作为活性组份，采用浸渍法制备了一系列用于催化高硫合成气合成甲硫醇的催化剂；对助剂、载体和制备过程进行了最优化，并且对优化的催化剂进行了实验室放大试验。采用 BET、XRD、LRS、XPS、TG、TPR、TPD、ESR 等谱学手段对催化剂进行了表征；讨论了催化剂的构-效关联。对产物分布和工作态催化剂进行了分析和表征，提出了高硫合成气制甲硫醇的反应网络和反应机理。主要结果归纳如下：

- (1) 在 Mo 基催化剂中，必须添加碱才具有可观的合成甲硫醇活性，在 IA 和 IIA 族元素中，K 是最佳的碱促进剂，当 K/Mo 摩尔比为 2，前驱体为 K_2CO_3 ，采用共浸法制备的 K-Mo 催化剂活性最高。 H_2 -TPR 和 LRS 表征显示，碱的加入导致表面八面体钼氧物种向四面体转化，催化剂的低温还原峰发生分裂，碱助剂(B)与钼之间存在强相互作用形成了 B-Mo “界面相”，该物种与合成甲硫醇密切相关。
- (2) 在 K-Mo 催化剂助剂的筛选实验中，发现 Fe、Co、Ni、Te 对催化剂有较明显的促进作用，首先发现非金属 Te 对 K-Mo 催化剂的促进作用，其促进作用顺序为 $\text{Ni} \approx \text{Co} > \text{Te} > \text{Fe}$ 。Co/ K_2MoO_4 的摩尔比为 0.33~0.35，采用共浸法制得的 K-Mo-Co 催化剂活性最高。催化剂中，Te/ K_2MoO_4 的摩尔比为 0.5 时，采用“先 Te 后 $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ ”浸渍顺序所制的 K-Mo-Te 催化剂具有最高的活性。在对 Te 和 Co 促进的 K-Mo 催化剂的构-效关联研究中发现，Te 对 KMo/SiO_2 催化剂的促进作用本质是碲物种的“电子助剂效应”，而 Co 对 KMo/SiO_2 合成甲硫醇催化剂的促进作用是由于 Co 与 Mo-S 物种结合生成了有利于加氢反应的“Co-Mo-S”物种。

- (3) 在三组份的 K-Mo-Co 合成甲硫醇催化剂的制备研究中,发现当载体为 SiO_2 , 钾钼钴以原子比为 2:1:0.35 时, MoO_3 的负载量为 25% (wt%), 且在浸渍液中加入柠檬酸制得无煅烧的 $\text{K}_2\text{MoCo}_{0.35}\text{O}/\text{SiO}_2(\text{CA})$ 催化剂具有最高的合成甲硫醇活性。制备条件对催化性能的影响的研究表明,在弱酸性氧化物为载体制备的催化剂上,Mo 以难于还原和硫化的四面体构型存在,硫化后主要以 $\text{K}_2\text{O}_x\text{MoS}_{4-x}$ 的形式存在,这些物种与合成甲硫醇密切相关;柠檬酸的加入提高了活性组份的分散度,同时有利于形成“Co-Mo-S”物种;惰性气氛中 400°C 煅烧的催化剂与无煅烧的催化剂活性相当,惰性气氛中柠檬酸分解 ($>212^\circ\text{C}$) 造成部分的 Mo 和 Co 被还原;而催化剂在空气气氛中高温 ($>400^\circ\text{C}$) 煅烧时,柠檬酸分解,活性组份与载体相互作用增加,分散度下降并导致活性组份的流失,导致催化活性降低。
- (4) 在 300°C , 0.2 MPa , 3000 h^{-1} 下,在钾促进的钼基催化剂上,高硫合成气($\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}=1/1/2$, v/v) 反应主要生成了 CH_3SH 、 COS 、 CO_2 和 H_2O , 并生成了少量的 CS_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CH_3SCH_3 、 CH_3SSCH_3 和 $\text{CH}_3\text{SSSCH}_3$ 。本文首先报道 CH_3SSCH_3 和 $\text{CH}_3\text{SSSCH}_3$ 等产物的存在。对反应途径的研究发现, COS 是一级产物,其加氢后生成 CH_3SH 和 H_2O 。水煤气换反应是 CO_2 的主要来源; CS_2 是 COS 的分解产物; CH_3SH 的二次反应导致碳氢化合物和硫醚的生成。本文提出了一个较为完善的反应网络图。
- (5) 在对反应机理的研究中,提出碱修饰的 Mo 基催化剂是一种“双功能”催化剂,并提出了在 K-Mo-(Co)-S 和/或 K-Mo-(Co)-S-O 活性相的高硫合成气制甲硫醇的可能的反应机理: H_2S 、 CO 和 H_2 在催化剂上吸附和解离; K^+ 结合 S^{2-} 和/或 SH^- 生成 K^+-S^{2-} 和/或 K^+-SH^- ; 然后 Mo(CUS) 上的非解离吸附的 CO 迁移至 K-S 键形成 COS_{ads} 和/或 HSCO_{ads} 中间物种; 此中间物种被 $\text{Mo}^{4+}-\text{S}^{2-}$, Co-Mo-S , S_2^{2-} 和 S_x 等物种提供的溢流氢加氢化,或者它们迁移到这些物种上被活泼氢加氢生成 $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ads}}$; $\text{CH}_3\text{S}_{\text{ads}}$ 继续加氢形成 CH_3SH 。
- (6) 本文所优化的 K-Mo-Co 催化剂表现出较好的重复性和稳定性,放大实验表明,催化剂具有工业应用前景。
- (7) 本课题为与德国 Evonik Degussa GmbH 公司的合作项目,现已申请欧洲、韩国、中国等多国发明专利和发表学术论文若干,双方对合作进展感到满意。

关键词: 合成气; 硫化氢; 甲硫醇合成; 钼基催化剂; 构-效关联; 反应网络; 反应机理

Study on the synthesis of methanethiol from H₂S-rich syngas over Mo-based catalysts

Aiping Chen

ABSTRACT

Methanethiol (CH₃SH) is an important chemical raw material and common organic intermediate. Industrially, methanethiol is synthesized in the gas phase from methanol and hydrogen sulfide over tungsten-based catalysts. Recently, there is an increasing interest in the route of one-step synthesis of methanethiol from H₂S-rich syngas (CO/H₂/H₂S). Compared to the CH₃OH-H₂S route for production of CH₃SH, this method is attractive and promising since it skips the step of the synthesis of CH₃OH from syngas, furthermore, the feedstock composition is simple and easily available.

This dissertation focuses on the preparations of Mo-based catalysts, the analysis of structure-activity relationships and the studies of the pathway of the CH₃SH synthesis from H₂S-rich syngas. Mo-based catalysts were prepared by impregnation method and the promoters, supports and preparation conditions were investigated in detail. Thus optimized catalysts were tested in the scale-up experiments. To analyze the structure-activity relationship, we performed BET, XRD, LRS, XPS, TG, TPR, TPD and ESR characterizations for the selected catalysts. Moreover, to investigate the reaction network and the mechanism of the methanethiol formation from H₂S-rich syngas, we performed detailed analysis of the product distribution and characterizations of the sulfided catalysts. The results of the dissertation were concluded as follows:

(1) It is essential to deposit a basic additive on the Mo-based catalysts for the synthesis of CH₃SH.

The potassium-doped Mo-based catalysts exhibit the highest activity than that of the catalysts doped with the other IA and IIA group basic promoters. H₂-TPR and LRS characterizations suggest that the addition of a base leads to the transformation of octahedrally coordinated Mo to tetrahedrally coordinated Mo, thus leads to the split of low temperature reduction peaks. The interaction between the basic components (B) and Mo lead to the formation of B-Mo interface phase, which are closely correlated with the formation of CH₃SH.

(2) It has been found that Fe, Co, Ni and Te have evident promoting effects for the K-Mo/SiO₂ catalysts. Interestingly, nonmetallic tellurium was found to have an effective promoting effect on the K₂MoO₄/SiO₂ catalyst for the CH₃SH synthesis from H₂S-rich syngas and the promoting effects of the promoters were in the order of Co (Ni) > Te > Fe. The K-Mo-Co/SiO₂ catalysts

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库